AgとSbの電極表面時空間パターンから考察する、静電場下における導体/絶縁体の相分離(非平衡系の物理-非平衡ゆらぎと集団挙動-,研究会報告)

長峯, 祐子

AgとSbの電極表面時空間パターンから考察する、静電場下における導体/絶縁体の相分離

JST時空間秩序プロジェクト
(京都大学大学院理学研究科物理学第一教室)
長峯 祐子 [1]

電極表面に発生する時空間パターンに、2成分金属AgとSbの電気吸着によって生じる時空間パターンがある。このパターンは、AgとSbを電極表面に吸着している間、発生し、動き続ける。パターンは白い縞と黒い縞から形成されている。この現象は近年発見されたが、その形成メカニズムは明らかにされていない。著者は、この時空間パターンの形成メカニズムを明らかにするために、これまでに様々な観点から、研究を行ってきた。その実験結果の1つである、パターン表面に対する元素分析結果 [1] から、この系で発生する様々な時空間パターンのうち、10 μm サイズのパターン（コンプレックスラビリンス構造）がAgとSbの相分離から形成されている可能性を見い出した。

この系はAgとSbを電極に吸着させるために電極に定常電場を印可している系で、非平衡開放系になっている。また、AgとSbでは、導電率が大きく違い、更に、Sbが酸化している場合では、銀が導体で、酸化アンチモンが絶縁体であるため、「定常電場下での導体と絶縁体の相分離」によってパターンが形成されている可能性がある。従来、時空間パターンの形成メカニズムは、非平衡開放系における反応拡散系で説明されており、上記のような、「非平衡開放系の相分離」を形成メカニズムとする現象は稀である。

この研究では、パターンの形成メカニズムが「定常電場下での導体と絶縁体の相分離」である可能性を探るため、系のモデル化を行い、数値シミュレーションを行った。図1のような、電極表面に2種類の物質が吸着して電着膜を形成している系を考える。今、起電力を E とし、回路に流れる定電流を I_0 とする。電極表面に形成される電着膜全体の抵抗を R とする。電着膜表面から対極までは、電解質水溶液に相当する。電着膜を形成している、2種類の物質A、Bの抵抗率をそれぞれ、R_A、R_B とし、R_A が R_B の f 倍（$R_A = f * R_B$）であるとする。また、それぞれの物質

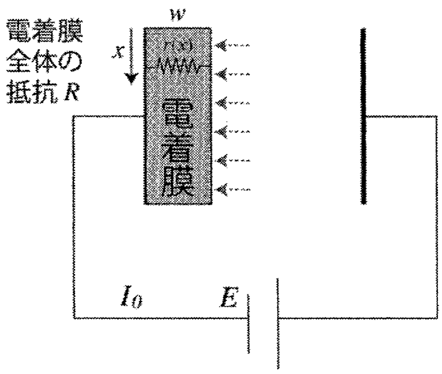

図 1: 定常電場下の、導体と絶縁体で形成される電着膜の模式図

[1] E-mail: nagamine@chem.scphys.kyoto-u.ac.jp

の濃度を C_A、C_B と仮定し、$C_A + C_B = Cons.$ とする。

オンサーガーの変分原理 [2] により、この系で、最小化すべき関数 Q は、系の自由エネルギーと電着膜の抵抗によって発生する消費エネルギーであるので、Q は以下のように書ける。

$$Q(C_A(x)) = \int dx[\frac{\epsilon^2}{2}(\nabla C_A)^2 + W(C_A)] \ + \frac{1}{2}RI^2 \tag{1}$$

第一項が、界面エネルギーで、 ϵ は係数。第二項の、$W(C_A)$ が、内部エネルギー及びエントロピー項で、第一項と第二項の和がこの系の自由エネルギーである。第三項が、電着膜の抵抗によって発生する消費エネルギーで、抵抗 R は局所抵抗 $r(x)$ が x 方向に並列に並んでいると仮定して $R = 1/\int \frac{1}{r(x)}dx$ と書ける。I は、電着膜に流れる電流で、この系では、定電流モードを仮定しているので、定数になっている（$I = I_0$）。ここで、$r(x) = A_0 \cdot (R_A \cdot C_A(x) + R_B \cdot C_B(x)) \times w$、$A_0$ は係数、w は電着膜の厚さである。上記の関数 Q を使用すると、この系の Cahn-Hilliard 方程式が以下のように記述できる。

$$\frac{\partial C_A(x)}{\partial t} = L\nabla^2[-\epsilon^2\nabla^2 C_A + \frac{dW}{dC_A}] + L\nabla^2\frac{d\bar{f}_1(C_A)}{dC_A} \tag{2}$$

$\bar{f}_1$ は空間に対して平均化された平均関数で、$\int \bar{f}_1 dx = \frac{1}{2}[1/\int \frac{1}{r(x)}dx]I_0^2$ のように定義される関数である。この上記の Cahn-Hilliard 方程式の計算結果と、第 3 項を含まない通常の Cahn-Hilliard 方程式の計算結果と比較すると（図 2）、通常の Cahn-Hilliard 方程式で、まだ相分離していない状態時に、式 (2) で表される Cahn-Hilliard 方程式では既に、相分離した状態を示しており、第 3 項の消費エネルギーの項が、相分離を誘起することがわかった。

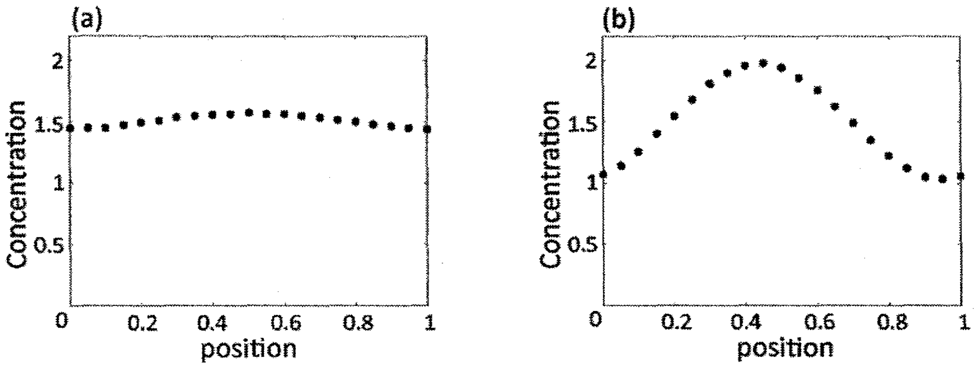

図 2: 数値シミュレーション 4000 ステップでの計算結果。(a) 消費エネルギーが含まれない通常の Cahn-Hilliard 方程式。(b) 定常電場下の、導体と絶縁体で形成された電着膜の消費エネルギーを考慮した Cahn-Hilliard 方程式。物質 A、B の抵抗率比 $f = 100$。

参考文献

[1] Y. Nagamine and M. Hara, Phys. Rev. E **72** (2005), 016201.

[2] L. Onsager, Phys. Rev. **37** (1931), 405.